

DERWENT-ACC-NO: 1984-246116

DERWENT-WEEK: 198440

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Exothermic cpd. for hand warmers, insecticide
generators

etc. - comprises exothermally oxidisable cpds., water
contg. gel and oxidn. assistant

PATENT-ASSIGNEE: KURARAY CO LTD[KURS]

PRIORITY-DATA: 1983JP-0023336 (February 14, 1983)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
JP 59147076 A	August 23, 1984	N/A
N/A		009
JP 92014156 B	March 11, 1992	N/A
N/A		008

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
JP 59147076A	N/A	1983JP-0023336
February 14, 1983		
JP 92014156B	N/A	1983JP-0023336
February 14, 1983		

INT-CL (IPC): C09K005/02

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 59147076A

BASIC-ABSTRACT:

New exothermic cpds. consist of (1) 100 pts.wt. exothermically oxidisable cpds.

(e.g. Fe, Al, Mg, Zn, Cu, Ni, Th, and Ba), (2) 10-300 pts.wt. of water contg.

gel obt'd. by crosslinking the mixt. of water soluble polymer (e.g. gelatin,

agar, CMC, starch, maleic acid anhydride type copolymers consisting of

polyacrylic acid and maleic acid anhydride, PVA, polyalkyleneoxide),

crosslinking agent (e.g. polyhydric isocyanate cpds., borax, and boron cpds.

for carboxyl contg. polymer), and oxidn. accelerator (e.g. NaCl, CaCl₂, MgCl₂,

KI, CaI₂, MgI₂, MgS₂O₃, and Na₂S₂O₃), and (3) 3-100 pts.wt. oxidn. assistant

(e.g. active carbon).

USE/ADVANTAGE - New exothermic cpds. produce heat in the presence of water and

air (acid). New exothermic cpds. are used for e.g. disposable hand warmers,

and hot-plates. By using block-like water contg. gel, new exothermic cpd. can

be used as heat source for insecticide generator, and fragrance generator.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: EXOTHERMIC COMPOUND HAND WARM
INSECT GENERATOR COMPRISE EXOTHERMIC
OXIDATION COMPOUND WATER CONTAIN GEL
OXIDATION ASSIST

ADDL-INDEXING-TERMS:

CMC PVA POLYVINYL ALCOHOL POLYACRYLIC
ACID POLYOXYALKYLENE

DERWENT-CLASS: A97 C03 E37 G04

CPI-CODES: A11-C02; A12-D; A12-W12; C04-B04A;
C04-C01; C04-C03; C05-A01B;
C05-A03; C12-M01; E31-F05; E31-Q; E33; E34; E35;
G04-B01;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M1 *02*

Fragmentation Code

F012 F015 F112 H401 H481 H521 H589 H713 H714 H721
J011 J171 J522 L930 M210 M212 M262 M272 M280 M281
M311 M312 M313 M314 M315 M320 M321 M323 M331
M332
M333 M340 M342 M349 M381 M383 M391 M393 M423
M430
M510 M520 M521 M530 M540 M782 M903 R013 R022
V713

V723 V734 V742 V743 V751

Chemical Indexing M2 *01*

Fragmentation Code

A212 A256 A313 A426 A428 A429 A430 A890 A940 A960
C710 C730 M411 M417 M430 M782 M903 R013

Chemical Indexing M2 *03*

Fragmentation Code

A111 A212 A220 A940 C017 C100 C730 C801 C803 C804
C805 C806 C807 M411 M430 M782 M903 M910 R013

Chemical Indexing M2 *04*

Fragmentation Code

A119 A212 A220 A940 C053 C100 C730 C801 C803 C804
C805 C806 C807 M411 M430 M782 M903 R013

Chemical Indexing M2 *05*

Fragmentation Code

A111 A940 B105 B713 B720 B803 B833 C108 C802 C803
C804 C805 C807 M411 M430 M782 M903 M910 R013

Chemical Indexing M2 *06*

Fragmentation Code

C106 C810 M411 M430 M782 M903 M910 R013

Chemical Indexing M2 *07*

Fragmentation Code

A111 A212 A940 C108 C116 C316 C540 C730 C801 C802
C803 C804 C805 M411 M430 M782 M903 R013

Chemical Indexing M3 *01*

Fragmentation Code

A212 A256 A313 A426 A428 A429 A430 A890 A940 A960
C710 C730 M411 M417 M430 M782 M903 R013

Chemical Indexing M3 *03*

Fragmentation Code

A111 A212 A220 A940 C017 C100 C730 C801 C803 C804
C805 C806 C807 M411 M430 M782 M903 M910 R013

Chemical Indexing M3 *04*

Fragmentation Code

A119 A212 A220 A940 C053 C100 C730 C801 C803 C804
C805 C806 C807 M411 M430 M782 M903 R013

Chemical Indexing M3 *05*

Fragmentation Code

A111 A940 B105 B713 B720 B803 B833 C108 C802 C803
C804 C805 C807 M411 M430 M782 M903 M910 R013

Chemical Indexing M3 *06*

Fragmentation Code

C106 C810 M411 M430 M782 M903 M910 R013

Chemical Indexing M3 *07*

Fragmentation Code

A111 A212 A940 C108 C116 C316 C540 C730 C801 C802
C803 C804 C805 M411 M430 M782 M903 R013

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 1529U;
1669U ; 1706U ; 1715U ; 1761U ; 1801U
; 1835U ; 1842U ; 1863U ; 1895U

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0171 0226 0231 3198 1986 1989 2007 2020 2285
3217 2300 2512 2575

3262 2733 2763 2857 0038 0411 1417 0013 1279 1581

Multipunch Codes: 014 02& 034 04- 074 075 076 08& 104 105
106 15- 155 157 20-

231 240 244 245 252 256 259 27& 341 473 48- 501 51& 52&
53& 532 537 611 623 624

641 678 720 721 014 02& 028 04- 08& 147 15- 20- 231 240 244
245 252 256 259 336

341 473 48- 501 51& 52& 53& 532 537 611 623 624 641 678
688 720 721

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1984-103977

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59-147076

⑬ Int. Cl.³
C 09 K 5/02

識別記号

庁内整理番号
6755-4H

⑭ 公開 昭和59年(1984) 8月23日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 9 頁)

⑮ 発熱組成物

⑯ 特 願 昭58-23336

⑰ 出 願 昭58(1983) 2月14日

⑱ 発 明 者 吉岡義紘
茨城県鹿島郡波崎町太田98

⑲ 発 明 者 宮崎弘年
茨城県鹿島郡波崎町太田98

⑳ 出 願 人 株式会社クラレ
倉敷市酒津1621番地

㉑ 代 理 人 弁理士 本多堅

明 細 書

1. 発明の名称

発熱組成物

2. 特許請求の範囲

1. (A) 酸化発熱剤 100重量部、

(B) 水溶性重合体、該重合体の架橋剤、酸化促進剤および水からなる混合物を含水状態のまま架橋、ゲル化せしめて得られた含水ゲル 10~300重量部、および

(C) 酸化反応助剤 3~100重量部からなる発熱組成物。

2. 酸化発熱剤が、鉄粉である特許請求の範囲第1項記載の発熱組成物。

3. 水溶性重合体が、カルボキシル基を分子内に有する合成重合体である特許請求の範囲第1項記載の発熱組成物。

4. カルボキシル基を分子内に有する合成重合体が、 α -オレフィン-無水マレイン酸共重合体または該共重合体に塩基性物質を作用させることによつて得られる塩、あるいはポリアクリル

酸またはその塩である特許請求の範囲第3項記載の発熱組成物。

5. 水溶性重合体が、水酸基を分子内に有する合成重合体である特許請求の範囲第1項記載の発熱組成物。

6. 水酸基を分子内に有する^(合成)重合体が、ポリビニルアルコールである特許請求の範囲第5項記載の発熱組成物。

7. 酸化反応助剤が、活性炭である特許請求の範囲第1項記載の発熱組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、発熱組成物に関する。更に詳しくは水と空気(酸)との存在によつて発熱する、簡単カイロに適した発熱組成物に関する。

鉄粉等の金属粉末で代表される酸化発熱剤、水、金属塩で代表される酸化促進剤を主成分とし、酸素との接触によつて発熱する発熱体は古くから、簡便で軽量であるため広く用いられている。しかしながら、酸化発熱剤、水および酸化促進剤の反応を利用した発熱剤の多くは、水との接触が急速

に行われ、したがっては水の放出が短時間に達成されるため初期の発熱効果は著しく大きい、安定した発熱状態の持続時間が短いという欠点があった。

そのため、種々の改良が試みられ、発熱状態の持続時間を伸ばす方法が提案されている。すなわち、発熱剤は一般に二重袋に包装されており、その外装をやぶいて手もみなどにより実用に供されるものであるが、内袋の材質を変えたり、内袋の厚みを調節したり、内袋にもうけられた空気の取り入れ孔の数や大きさを調節したりして空気の流通の制御方法を改良する一方、水の放出速度を調節する保水材として珪そう土、高吸水性樹脂、木粉、ヒル石、木炭、多孔質コール炭末、繊維くずまたはカーボンブラック等を用いて改良している。例えば内袋に関してその材質に工夫をこらしたものとしては特開昭55-135,188号公報や実公昭57-14,814号公報があり、保水材として珪そう土を用いる例としては特開昭57-31978号公報、高吸水性ポリマー（高吸水性樹脂）を用いる例と

しては特開昭56-20450号公報、カーボンブラックを用いる例としては特開昭55-131081号公報、パーミューキュライトや木炭を用いる例としては特開昭57-94080号公報等が知られている。

しかしながら、これらの方法は、各成分の割合が十分に行なわれないと発熱時の温度や、持続時間にバラツキを生じ、必要な発熱保持時間が得られないことや、保水性が不足するために多量用いる必要があり、そのため、内容積が著しく大きくなつたり、空気の取り入れ穴をふせいだり、空気の取り入れ穴から微粉が飛び出したり、吸水性が不足しているため、内袋が湿つたり、保存期間が限られるなど、性能ばかりでなく、取扱い上にも難点が種々みられ、完全なものとは言えない。とりわけ、高吸水性ポリマー（高吸水性樹脂）を保水剤として用いてなる特開昭56-20450号公報に記載された方法は、上述の欠点を克服するものと期待されたが、上述したようにその期待にはそぐわないものである。すなわち、該方法において保水剤として使用されている、吸水倍率1000%

以上の吸水性ポリマー（高吸水性樹脂）も、酸化発熱剤として用いられる金属粉や酸化促進剤（例えば食塩や塩化カリウム等の金属塩）に接触すると、吸水能力は著しく低下し、例えば1.6多位の金属塩水では高々60～80%の吸水率しかなく、水に溶解する部分もあるため、実際の吸水倍率はさらに低く、また発熱の持続時間を伸ばすために水を多く入れる必要から、使用する高吸水性ポリマー（高吸水性樹脂）の使用量が多くなり勝らであり、コストも高くなる。さらに吸水倍率の高い高吸水性ポリマー（高吸水性樹脂）にあつては、水を吸収させた時の前記ポリマーのゲル強度が著しく低いために内袋の空気取り入れ口から水がもれたり、内袋が湿つたり、長期の保存が難しく、単に高吸水性ポリマー（高吸水性樹脂）を添加する方法より、なるべく固粒化した水分蒸散の遅い強い含水ゲルの使用する方法が望ましいことが徐々にわかつてきた。一方、固粒化した高吸水性ポリマー（高吸水性樹脂）の含水ゲルを製造することは、含水ゲルの強度が弱いことや、高吸水性

ポリマーを乾燥したポリマーの状態を得るため、乾燥や脱水等の種々の工程を経る必要があり、著しくコストが高いという欠点を有しており、新たな工夫が待たれている。

本発明者等は、酸化発熱剤に液状の水を加える必要がなく、簡便かつ即時に、適当な発熱状態に到達し、かつ発熱の効果安定して長時間にわたつて持続する発熱組成物を作る目的で種々研究した結果、(A) 酸化発熱剤100重量部、(B) 水溶性重合体、特にカルボキシル基または水酸基を分子内に有する水溶性合成重合体、該重合体の架橋剤、酸化促進剤および水からなる混合物を含水状態のまま架橋、ゲル化せしめて得られた含水ゲル10～300重量部および(C) 反応助剤3～100重量部を配合した組成物により、上記目的を達成する発熱組成物を得られることを見出し、本発明を完成するに至つた。

本発明において、酸化発熱剤とは、鉄、アルミニウム、マグネシウム、亜鉛、銅、ニッケル、トリウムまたはバリウム等の金属である。それら

を粉状または粒状にした形で用いるのが最も好ましい。とりわけ、塊状鉄粉、還元鉄粉、電解質鉄粉または噴霧鉄粉等の鉄粉が好ましい。

本発明において、含水ゲルとは、水溶性重合体、該重合体の架橋剤、酸化促進剤および水からなる混合物を含水状態のまま架橋、ゲル化せしめて得られた含水率60～98%の含水ゲルである。

ここで水溶性重合体とは、セラチン、カンテン、カルボキシメチルセルロースまたはでんぷん等の天然の水溶性重合体、あるいはポリアクリル酸、無水マレイン酸を含む無水マレイン酸系共重合体、ポリビニルアルコールまたはポリアルキレンオキサライド等の合成の水溶性重合体を意味するが、天然のものは含水ゲルにしたとき保存中に変質、変形し、さらには腐敗するという欠点や含水ゲルにしたときにゲル強度が弱いという欠点があり好ましくない。一方、合成のものはそれらの欠点が認められにくいので、好ましいが、とりわけ、ポリアクリル酸や無水マレイン酸系共重合体等のカルボキシル基を分子内に有する水溶性合成重合体、

あるいはポリビニルアルコールまたはその誘導体等の水酸基を分子内に有する水溶性合成重合体は、含水ゲルにした時、保水性に優れるので好ましい。なかんずく前者が本発明目的に最もよく合致するので、以下に具体的に説明する。

本発明において、カルボキシル基を分子内に有する重合体とは、分子内にカルボキシル基またはカルボキシル基に誘導しうる基、すなわち、例えばカルボン酸のエステル、アミド、イミドまたは酸無水物を含有する官能基を、好ましくは分子側に有する重合体を意味し、具体的にはポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、アクリル酸またはメタクリル酸を主体とするそれらの共重合体、あるいはビニル化合物と無水マレイン酸からなる無水マレイン酸系共重合体等であるが、無水マレイン酸系共重合体が最も好ましいので、詳述する。

ここで、ビニル化合物とは、無水マレイン酸と共重合しうる不飽和化合物をいい、例えばα-オレフィン、スチレン、塩化ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、アクリロニトリル、メチル

ビニルエーテル、アクリル酸エステル類あるいは酢酸ビニルをけん化して得られるビニルアルコール等である。これらの中でもα-オレフィン、メチルビニルエーテルまたはスチレンが最も好ましい。

ここでα-オレフィンとは直鎖状または分岐状の炭素数2～12、好ましくは2～8を有する不飽和炭化水素を意味し、その例としてはエチレン、プロピレン、ブテン-1、ブテン-2、イソブチレン、n-ペンテン、イソブレン、2-メチル-1-ブテン、n-ヘキサン、2-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、2-エチル-1-ブテン、ジイソブチレン、1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、1,3-オクタジエン、2-メチル-4-ジメチル-1-ペンテン、2-メチル-4-ジメチル-2-ペンテンが挙げられる。ここでイソブチレンとはイソブチレンを含むリターンBBをも意味する。とりわけ、イソブチレンが最も好ましい。

前記共重合体中におけるビニル化合物と無水マレイン酸との組成比は、生成した共重合体を $\square\square\square$ と反応させて得られる反応生成物が水に溶解するようなものであればどの程度であつても差し支えない。本発明において好ましく用いられるα-オレフィン、スチレンまたはメチルビニルエーテルと無水マレイン酸との各共重合体の場合には、無水マレイン酸1モルに対してα-オレフィン、スチレンまたはメチルビニルエーテル1～3モル程度がよく、イソブチレンの場合には1モルが好ましい。

また、前記共重合体の分子量はジメチルホルムアミド溶液中で30℃で測定した極限粘度が0.5～5 (dl/g)、好ましくは0.1～3 (dl/g)程度に相当するものが望ましい。このような前記共重合体は、ラジカル重合によつて製造される。

前記のカルボキシル基を分子内に有する重合体は、水溶性であればそのまま使用されるが、そうでない場合には水酸化ナトリウム、水酸化カリウムもしくは水酸化リチウム等のアルカリ金属の水

酸化物、アルカリ金属の酸化物、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウムもしくは水酸化バリウム等のアルカリ土類金属の水酸化物、アルカリ土類金属の酸化物、アンモニア、水酸化アンモニウム、またはモノアミン等の塩基性物質を反応させて水溶性にして使用される。塩基性物質の使用量は、一般に水溶性にするのに必要な量でよいが、耐久性があり、かつ本発明の目的に合致した発熱状態を与える含水ゲルをつくり、本発明の目的に合致した発熱条件を有する発熱組成物を得るために無水マレイン酸系共重合体の場合には、共重合体中の無水マレイン基 1 モルに対して 0.3 ~ 2 モル、とりわけ 0.5 ~ 0.8 モル反応するような量にあるのが好ましい。

水溶性重合体を含水状態のまま架橋、ゲル化せしめるために用いる架橋剤は、用いる水溶性重合体の種類によつて異なるが、水酸基を分子内に有する水溶性重合体、例えばポリビニルアルコールの場合には多価イソシアネート化合物、ホウ砂またはホウ素化合物などであり、またカルボキシル

基を分子内に有する水溶性重合体、例えばポリアクリル酸または無水マレイン酸系共重合体の場合には多価アミンまたは多価エポキシ化合物があるが、本発明において好ましく用いられる多価アミンおよび多価エポキシ化合物について詳述する。

ここで、多価アミンとは、水溶性のポリエチレンジアミンを意味し、具体的にはエチレンジアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、直鎖状のポリエチレンジアミンまたは分岐を有するポリエチレンジアミン等が挙げられ、それは水溶性重合体 100 重量部あたり 0.2 ~ 30 重量部の割合で使用される。また、多価エポキシ化合物とは、エポキシ系の架橋剤としてよく知られている、分子中にエポキシ基を 2 個以上含有する親水性または水溶性の化合物を意味し、その例としては、グリセリンジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテルまたはポリアルキレングリコールジグリシジルエーテル等が挙げられ、それは水溶性

重合体 100 重量部あたり 0.5 ~ 50 重量部の割合で使用される。

酸化促進剤とは、酸化発熱剤の酸化による発熱反応を促進する化合物を意味し、その例としては塩化ナトリウム（食塩）、塩化カリウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、ヨウ化カリウム、ヨウ化カルシウム、ヨウ化マグネシウム、チオ硫酸ナトリウムもしくはチオ硫酸マグネシウム等のアルカリまたはアルカリ土類の金属のハロゲン化物またはチオ硫酸塩、硫酸鉄、硫酸銅、塩化第 2 鉄、または塩化銅等の水溶性の遷移金属塩類、酸化マンガンまたは酸化第 2 鉄等の酸化物、鉄ミョウバンあるいは塩化アンモニウムが挙げられる。適当な発熱温度、発熱の立上りの速度、安定した発熱保持時間を得るという本発明の目的の点から、塩化ナトリウムや塩化カリウム等のアルカリ金属のハロゲン化合物が最も好ましい。

含水ゲルは、水溶性重合体、架橋剤、酸化促進剤および水からなる混合物を適当な条件で架橋、ゲル化することによつて調製される。均一混合物

ができる限り、その添加順序は問わないが、まず水溶性重合体と水または酸化促進剤の水溶液とより、水溶性重合体の水溶液を作成し、次いで架橋剤、その水溶液またはその水分散液を添加し、架橋、ゲル化するという手順にて調製するのが好ましい。架橋剤の方に酸化促進剤を配合しておいてもよい。架橋、ゲル化反応は、架橋剤の種類によつて異なるが、一般には室温で数日から、50℃位の加温下に数分~数時間という条件によつて行なうのが好ましい。

前記混合物における水溶性重合体の水に対する使用割合は、発熱状態の保持時間と関係し、使用割合が小さいと保持時間が短かく、大き過ぎると発熱が得られにくい。したがつて（水溶性重合体の使用量）／（水の使用量）は 2/98 ~ 40/60、とりわけ 4/96 ~ 20/80（重量比）の範囲にあるのが好ましい。

また、酸化促進剤の使用量は、酸化発熱剤 100 重量部に対して 0.5 ~ 50 重量部の範囲にあればよいが、発熱組成物の発熱カーブの安定性の点か

ら0.5～10重量部の範囲にあるのが好ましい。

含水ゲルの含水率は本発明が目ざす、すぐれた発熱組成物を得るために60～98%、とりわけ80～96%の範囲にあるのが好ましい。

含水ゲルは、団粒化したゲル体でもよいし、団粒化したブロック状のものであつてもよく、酸化発熱剤や酸化反応助剤との混合が平均して行なわれるよう、適当な形状、大きさにして用いるのが好ましい。

発熱組成物中の含水ゲルの量が多過ぎても少な過ぎても酸化発熱剤との混合が行われにくく、必要とする発熱温度が得られにくい。この観点から、含水ゲルは、酸化発熱剤100重量部に対して10～300重量部の範囲で使用されるが、発熱反応を安定して生起させるためには15～200重量部の範囲で使用するのが好ましい。さらに適当な発熱温度、発熱の立上りの速度安定した発熱保持時間を得るためには、20～150重量部の範囲が最適である。

また、本発明において酸化反応助剤とは、酸化

発熱剤、含水ゲルおよび空気(酸素)の接触により生じる発熱によつて蒸散する水が発熱組成物内で吸着され、吸着-放出を繰り返すことにより酸化発熱反応を安定して保持せしめる物質を言い、具体的には活性炭やカーボンブラックのような微細な穴を数多くもつをさすが、最も好ましく用いられるものは活性炭であり、粉体あるいは粒状のものが用いられる。発熱組成物を実用に供する場合には空気の取り入れ穴を有する袋に入れて用いられるが、空気の取り入れ穴をふさいだり、穴からの微粉のもれを防止する意味からは、粒状のものが好ましいが、含水ゲルの表面ぬれを確かに押えるという点からは微粉のものも用いられる。

本発明の発熱組成物は、酸化発熱剤、含水ゲルおよび酸化反応助剤を必須の成分とするものであるが、保水材や発熱の際に発生する水蒸気によつて発熱組成物のふくれあがりを防止するための、いわゆるふくれ防止剤等の他の成分も添加することができる。保水材の例としては、珪そう土、木粉、高吸水性樹脂、ヒル石木炭、繊維くずまたは高分

子発熱体などが挙げられ、それらは含水ゲルのまわりにまぶしたり、酸化発熱剤と混合して用いられる。ふくれ防止剤の例としては、アルカリ水溶液、アルカリ弱酸塩水溶液、アルコール類、二酸化マンガン、酸化第二銅、クエン酸、修酸などの酸性水溶液、イオウ、アンチモン、セレン、リンまたはテルルなどの水素抑制剤が挙げられ、それらは含水ゲル製造の際に水溶性重合体、架橋剤、酸化促進剤、水と共に混合して用いてもよいし、発熱組成物を製造する際に酸化発熱剤または酸化反応助剤と混合して用いてもよい。

本発明の発熱組成物は、酸化発熱剤、含水ゲルおよび酸化反応助剤を別々の袋に入れ、使用前に混合することによつて使用してもよいし、三者を空気の遮断下に混合しておいて使用時に空気を接触させて使用してもよい。後者の場合、空気の取り入れ穴を有する内袋と空気(酸素)不透過性の外袋で二重にシールして用いるのが好ましい。最もよく用いられる簡単カイロの場合、後者の形態で用いるのが好ましい。

本発明の発熱組成物は、液状の水を直接用いる必要がなく、簡単な混合により発熱が生起し、発熱の立上りが早いので即時に適切な発熱状態に到達し、かつ発熱効果が安定して長時間にわたつて持続する。かかる効果の発現機構は次のように考えられる。すなわち、本発明において使用されている含水ゲルは、団粒化しており、しかも含水ゲル内に酸化促進剤である無機塩が混合されているために、空気(酸素)と接触させるために発熱組成物の混合(簡単カイロの場合、発熱組成物の入った袋をもんだり、ふつたりするなどの混合)操作を行なつた際に、僅かな水が放出され、酸化発熱剤の酸化-還元による発熱反応に供され、発熱に供されなかつた一部の水は酸化反応助剤に吸着される。発熱が始まると含水ゲルからの水の蒸散がらく次行なわれ、しかも酸化反応助剤に吸着された水も徐々に放出され、発熱が持続する。この水の放出-吸着の繰り返しは、従来の発熱組成物ではみられない尻上りの発熱カーブを与える。そのため発熱終了直後も発熱状態が持続すること

なる。このようなことは、本発明に使用されている含水ゲルが固粒化していること、含水ゲルに水の離しよう現象がおこりにくいこと、含水ゲルが酸化促進剤によつて何ら影響を受けないこと、酸化促進剤が含水ゲル中に均一に分散していることによつてはじめて可能となる。したがつて、本発明において含水ゲルは極めて重要である。またこの含水ゲルが好ましいのは、水の放出速度を含水ゲルを調製するのに用いる水溶性重合体、その濃度、架橋剤、その使用量で種々コントロールできることであり、低廉に製造できることである。

前述した効果は、最近市販されている高吸水性樹脂へ水または酸化促進剤を含んだ水を吸水させることによつて得られる含水ゲルでは認められない。すなわち、無機塩が主なる酸化促進剤や酸化発熱剤との接触によつて、この含水ゲルは急激に水を放出してしまうので、安定した長時間にわたる発熱状態は到達できない。なお、高吸水性樹脂を酸化促進剤と同時に用いると得られる含水ゲルからの水の離しようが起るため、水の過剰供給と

なり好ましくない。

また、本発明の発熱組成物は、特に含水ゲルとしてブロック状の含水ゲルを用いてなる発熱組成物は、前述したように、本発明の所期の目的を達成するばかりでなく、発熱を部分的に生起させようとする場合、酸化発熱剤、酸化反応助剤および含水ゲルの一部を混合し、含水ゲルの一部をブロックのまま残すことが可能で適当に発熱反応をコントロールできるメリットをも有する。このメリットは発熱時間の持続時間を引き伸ばしたり、発熱カーブのピークを下げたり、ずらしたりすることができるということに結び付く。また、含水ゲルを使用しているので発熱組成物にクッション性をもたせたり、コンパクトな大きさにすることも可能である。さらに、ブロック状のゲルを用いることができるため、缶に入れたり、種々の形状のものにすることができるので、従来から使用されている簡単カイロ（手もみカイロ）やホットプレートのみならず、芳香剤や殺虫剤等の温熱材として広く応用できる。

以下、実施例によつて本発明を具体的に説明するが、本発明はそれらによつて何ら限定されるものではない。

実施例 1

酸化発熱剤として鉄粉、および酸化反応助剤として1～2ミリメートルの粒状活性炭を準備した。

一方、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体（分子量が16万の交互共重合体：クラレイソブレンケミカル（株）製イソバン-10）100重量部を容器中で攪拌しながらアンモニアガスを吹き込み、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体のアンモニア付加物117重量部を調製した。このアンモニア付加物10重量部と水90重量部を混合して水溶液を作製した。次いでこの水溶液にテトラエチレンペンタミン0.5重量部を加えて攪拌した後、さらに食塩2重量部を加えて攪拌し、50℃で30分間加熱、ゲル化させて、含水率約90%で食塩約2%を含む含水ゲルを作製した。この含水ゲルは均一で透明で、ゼリー状を示し、弾力性に富み、ポリエチレンの袋に入れて放置しても

離しよう現象は認められないものであつた。

この含水ゲルを23g、鉄粉30gおよび活性炭6gを不織布（レイヨン100%）とポリエチレンフィルムをラミネートした厚さ0.23ミリメートルの10×10平方センチメートルの、有孔（0.6ミリメートルの穴を両面あわせて160個あけてある）の袋に入れ、軽く混合し、発熱組成物とし、前記袋の口をシールした。次いで、発熱組成物の入った前記袋を厚さ0.08ミリメートルの酸素不透過性エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物（（株）クラレ製エパールE）のフィルムの袋（10×15センチメートル）に入れ、25℃で1週間放置する。しかる後、発熱曲線（温度～測定時間）を測定した。測定にあつては、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物のフィルムからなる袋（外袋）を破り、発熱組成物の入った袋（内袋）を取り出し、10回手でかるくもみほぐし、木机の上にのせた4折のタオル（30×90平方センチメートルの大きさ）にのせ、熱電対を中央においてから4折のタオルをのせて、保温し

た。かかる手法により熱電対の温度変化をレコーダーによつて発熱曲線を求めた。

得られた結果を第1図の番号1で示した。第1図には他の実施例および比較例で得られた発熱組成物の発熱曲線2~7をもあわせて示したが、本実施例の発熱組成物は、発熱の立上り速度が早く、安定した発熱曲線が得られ、さらに発熱の後期になるに従い、発熱温度が高いという興味深い結果が得られた。発熱後期の発熱が優れているということは、簡単カイロ（手もみカイロ）に応用した際、余熱がさらに持続するため、発熱保持時間が著しく長いということになる。

実施例2

イソブチレン-無水マレイン酸共重合体（イソバン-10）10重量部に水酸化ナトリウム4重量部および水86重量部を加え、80℃で3時間攪拌して100重量部の水溶液を調製した。次いで、この水溶液にグリセリンジグリシルエーテル2.0重量部加えて攪拌した後、さらに食塩2重量部を攪拌した後、70℃で2時間ゲル化させ、

れを用い、実施例1と同様にして発熱曲線を測定した。第1図において番号4で示したものが本比較例の発熱組成物の発熱曲線である。これから明らかなように、初期の発熱温度は高いが、発熱の持続時間は短い。

比較例3

鉄粉30g、活性炭6g、デンプン-ポリアクリル酸系高吸水性樹脂（三洋化成物製サンウエットIM-1000）1.5g、水20gおよび食塩1.0g混して発熱組成物を作製した。該組成物を内袋に入れ、さらに外袋に密封した。これを用いて、実施例1と同様にして発熱曲線を求めたところ、第1図の番号5で示される曲線が得られた。これから明らかなように、初期の発熱温度は高いが、発熱時間の持続時間は短い。

比較例4

実施例1で調製したイソブチレン-無水マレイン酸共重合体（イソバン-10）のアンモニア付加物100重量部と水10重量部を混合して水溶液を作製した。この水溶液にテトラエチレンベン

含水率約90%で食塩を約2%含有する含水ゲルを得た。

この含水ゲルを用いる他は、実施例1と同様にして発熱組成物を作製し、実施例1と同様に発熱曲線を第1図に示した。第1図において番号2で示したのが本実施例の発熱組成物の発熱曲線である。これから明らかなように、本実施例の発熱組成物は、実施例1のものと同様、優れていることが判る。

比較例1

鉄粉30g、活性炭6g、水20gおよび食塩0.6gを混合し、発熱組成物を作製し、内袋に入れ、実施例1と同様に発熱曲線を測定した。その結果を第1図に示した。本比較例の発熱組成物の発熱曲線は第1図において番号3で示されるものである。

比較例2

鉄粉30g、活性炭6g、水20g、食塩1.0gおよび木粉6gよりなる発熱組成物をつくり、実施例1と同様に内袋、さらに外袋に入れた。こ

タミン0.5重量部を加え攪拌した後、50℃で30分間加熱ゲル化させて含水率約90%の含水ゲルを得た。

この含水ゲル22g、鉄粉30g、活性炭6gおよび食塩0.6gを軽く混合し、発熱組成物を作製し、次いで内袋に入れてシールした。内袋の穴より水が僅かににじみ出ていた。

これを用いて発熱曲線を求めたところ、第1図で番号6で示した発熱曲線が得られた。

実施例3

ポリアクリル酸（日本純薬工業、ジュリマーAC-10H）の7%水溶液97重量部に水酸化ナトリウム3重量部を添加してポリアクリル酸ナトリウム水溶液を作製した。この水溶液100重量部にエチレングリコールジグリシルエーテル2重量部と食塩2重量部を添加、混合して50℃で2時間、加熱し、含水率約97%、食塩の含有量約2%の含水ゲルを得た。

この含水ゲル22g、鉄粉30gおよび活性炭を混合し、発熱組成物を作製した。次いで該発熱

組成物を内袋中にシールし、外袋に入れた。

これを用い、実施例1と同様にして発熱曲線を求めたところ、実施例1と同様の発熱曲線が得られた。

実施例4

ポリビニルアルコール(嗣クラレ製、クラレポパール117)の8%水溶液100重量部に10%のほう砂水溶液3重量部および食塩2重量部を混合し、含水ゲルを調製した。

この含水ゲル22g、鉄粉30gおよび活性炭6gを混合し、発熱組成物を調製した。この発熱組成物を内袋、さらに外袋に入れ、実施例1と同様にしてその発熱曲線を測定した。その結果は第1図中番号7で示されるものであつた。

実施例5

実施例1で調製したイソブチレン-無水マレイン酸共重合体(イソバン-10)のアノニア付加物10重量部と水90重量部を混合して水溶液を作製し、次いでこの水溶液にポリエチレンイミン(日本触媒化学工業製SP-006)0.8重量部

と塩化銅2重量部を加えて攪拌し、50℃で2時間ゲル化せしめ、含水ゲルを得た。

この含水ゲル23g、鉄粉30gおよび活性炭6gを混合し、発熱組成物を作製した。この組成物を内袋に入れシールし、外袋に入れ、次いでこれを用いて実施例1と同様に発熱曲線を測定した。その結果は、実施例1の発熱組成物と同様の形状の発熱曲線を示す、優れたものであつた。

実施例6

実施例1で得られた発熱組成物(含水ゲル60g、鉄粉30gおよび活性炭8gからなる組成物)を直径50ミリメートル、高さ60ミリメートルのポリエチレン(厚さ2ミリメートル)の内筒状の容器に入れ、上蓋で密封した。3ヵ月後、上蓋をあげ、含水ゲルをつぶしながら混合し、直径0.6ミリメートルの穴が200個あいたポリエチレンの蓋をし、発熱温度を測定した。

その結果は、最高温度が70℃に達し、発熱後40℃を切るまでの発熱時間は28時間であつた。

前記ポリエチレンの蓋の上に市販の加熱燻蒸剤

(加熱取取)をのせたところ、殺虫効果は20時間持続した。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、実施例1、2、4および比較例1～4において得られた発熱組成物の発熱曲線(温度～測定時間)を示す。第1図中の番号と実施例および比較例との関係は次のとおりである。

図中の番号 発熱組成物の実施例または比較例

1	実施例1
2	" 2
3	比較例1
4	" 2
5	" 3
6	" 4
7	実施例4

特許出願人 株式会社 クラレ

代理人 井堀士 本 多 賢

第 1 図

